

(54) **GENERAL-PURPOSE MATERIAL FOR PASTY FOOD AND PREPARATION OF PASTY FOOD**

- (11) 2-177863 (A) (43) 10.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-334078 (22) 28.12.1988
 (71) AJINOMOTO CO INC (72) HIROKO KOBATA(1)
 (51) Int. Cl. A23J3/14, A23C19/068, A23L1/325, A23L1/328, A23L1/48

PURPOSE: To obtain smooth pasty foods by adding and mixing flavor or extract to a material obtained by mixing vegetable protein, edible oils and fats, water and transglutaminase in a specific ratio and emulsifying with avoiding intermingling of air bubble.

CONSTITUTION: 1 pt.wt. vegetable protein is mixed with 3-5 pts.wt. edible oils and fats, 5-9 pts.wt. water and 0.1-100u transglutaminase to lg said protein and emulsified with avoiding intermingling of air bubble, then deactivating said enzyme by heating to obtain general-purpose material for pasty foods. Flavor or extract of pasty food (e.g. sea urchin or liver of angler) is added and mixed into said material to afford a pasty food having greasy texture and palatable taste.

1 DS

(54) **FOOD CONTAINING HYDROLYZATE OF SILK PROTEIN AND PREPARATION THEREOF**

- (11) 2-177864 (A) (43) 10.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-334285 (22) 29.12.1988
 (71) TERUMO CORP(1) (72) MAKOTO WATABE(3)
 (51) Int. Cl. A23J3/34, A23J3/04//A61K37/18

PURPOSE: To obtain the subject food useful for prevention of hangover or protection of alcoholic hepatopathy, etc., readily soluble, without gelation with polymerization and having good digestion and absorption by hydrolyzing silk protein with strong acid, etc., and making food.

CONSTITUTION: Silk protein is hydrolyzed by strong acid, strong alkali or proteolytic enzyme (e.g., papain, thermoase, elastase or pancreatin) and neutralized, as necessary, then salt generated by the neutralization is removed to afford the aimed food.

(54) **FEED FOR FOWL**

- (11) 2-177865 (A) (43) 10.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-331625 (22) 28.12.1988
 (71) KAO CORP (72) MASAHARU HAYASHI(1)
 (51) Int. Cl. A23K1/18, A23K1/16

PURPOSE: To obtain feed for fowl having excellent improvement of nutrition, improvement of feed efficiency and reinforcing of egg shell by supplying of calcium and having effect against disease of anti-protozoa for fowl by containing calcium salt of middle chain fatty acid.

CONSTITUTION: At least 0.5wt.%, preferably 1.0-20wt.% calcium salt of 8-12C middle chain fatty acid (e.g. capric acid, caprylic acid or laurylic acid) is contained in the aimed feed.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-177864

⑬ Int.Cl.⁵

A 23 J 3/34

3/04

// A 61 K 37/18

識別記号

庁内整理番号

6712-4B

6712-4B

8615-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑭ 発明の名称 絹タンパク質加水分解物含有食物およびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-334285

⑯ 出 願 昭63(1988)12月29日

⑰ 発 明 者	渡 部 誠	山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1727番地の1	テルモ株式会社内
⑰ 発 明 者	雨 宮 直 也	山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1727番地の1	テルモ株式会社内
⑰ 発 明 者	亀 山 俊 樹	山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1727番地の1	テルモ株式会社内
⑰ 発 明 者	鈴 木 誠	山梨県中巨摩郡昭和町築地新居1727番地の1	テルモ株式会社内
⑰ 出 願 人	テルモ株式会社	東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号	
⑰ 出 願 人	平 林 潔	東京都小平市小川東町1丁目16番21号	
⑰ 代 理 人	弁理士 渡辺 望穂	外1名	

明 細 書

(5) 絹タンパク質の加水分解物を含むことを特徴とするアルコール代謝促進用食物。

1. 発明の名称

絹タンパク質加水分解物含有食物およびその製造方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分解)

本発明は絹タンパク質を含有する食物およびその製造方法に関するものである。

2. 特許請求の範囲

(1) 絹タンパク質の加水分解物を含むことを特徴とする絹タンパク質加水分解物含有食物。

(2) 絹タンパク質を強酸、強アルカリまたはタンパク質分解酵素により加水分解し、食物とすることを特徴とする絹タンパク質加水分解物含有食物の製造方法。

(3) 加水分解後、さらに中和する工程を含む請求項2に記載の絹タンパク質加水分解物含有食物の製造方法。

(4) 中和したのち生じた塩を脱塩する工程をさらに含む請求項3に記載の絹タンパク質加水分解物含有食物の製造方法。

(従来の技術)

絹はフィブロインおよびセリシンを主成分とするタンパク質で構成され、大昔より、繊維として広く利用されてはいるが、絹タンパク質自体は通常のタンパク質とは異なり、ペプシン、トリプシンなどの消化酵素の作用を受け難いため、食用すなわちタンパク質源として利用されてはいない。

〈発明が解決しようとする課題〉

絹タンパク質は前述したように実質的にフィブリンおよびセリシンよりなり、これらは有用なアミノ酸から構成されている。したがって、これらのタンパク質を食用として利用することができれば、生体適合性については手術用縫合糸に利用されていることから実証済みであり、非常に有効であろうと思われる。

また、近年の研究によれば、アミノ酸の一種であるアラニンはアルコールの代謝に効果的機能を果たすことも説明されている。絹タンパク質は後述するように大量のアラニンを含有し、これを食用として用いれば、単にタンパク質源としてだけでなく、アルコールを効果的に代謝する食品として例えば二日酔防止食品などとして利用することが考えられる。

ところが、絹タンパク質は通常のタンパク質とは異なり、ペプシン、トリプシンなどの消化酵素の作用を受けにくいものであるため、絹タンパク質の能力を十分に利用したいという問

題がある。

そこで、本発明においては、絹タンパク質を予め加水分解して消化酵素の作用を受け易く、またはそのまま消化・吸収されるようにし、タンパク質源として利用できる食物、あるいは絹タンパク質の特殊なアミノ酸組成を利用してアルコール代謝を促進するための食物、そしてこれらを製造する方法を提供することを目的とする。

〈課題を解決するための手段〉

本発明の第1の態様によれば、絹タンパク質の加水分解物を含むことを特徴とする絹タンパク質含有食物が提供される。

本発明の第2の態様によれば、絹タンパク質含有食物を製造するにあたり、絹タンパク質を強酸、強アルカリまたはタンパク質分解酵素により加水分解することを特徴とする絹タンパク質含有食物の製造方法が提供される。

また、加水分解後、さらに中和する工程を含

3

むのがよい。

また、中和したのち生じた塩を脱塩する工程をさらに含むのがよい。

本発明の第3の態様によれば、絹タンパク質の加水分解物を含むことを特徴とするアルコール代謝促進用食物が提供される。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、絹タンパク質を加水分解して得た絹タンパク質加水分解物を含む食物に関するものである。

ここでいう食物とは、食物の形態を問わず広く食物を包含するものであって、例示すると、飲料、ゼリー、パン、麺類、総菜、冷菜ならびに即席、缶詰、瓶詰のこれら食物などを代表例として挙げるができる。そして、一般の食物に利用されている種々の添加剤（香料、着色料、糊料、膨化剤、保存料、酸味料、甘味料）などを含んでいてもよい。

次に、上述した絹タンパク質について簡単に説明する。

4

絹糸はカイコのいわゆる絹糸腺より分泌される繊維状タンパク質で2本のフィブリン繊維がセリシンで固められた状態のものである。

本発明はこれらの内、特にフィブリン繊維を利用するものでフィブリン繊維は従来より製錬によりセリシンを溶解除去することにより得られている。フィブリンはグリシン(Gly)とアラニン(Ala)を非常に多く含むタンパク質で、 $(Gly, Ala)_n$ (XはGly, Ala以外のアミノ酸)で表わされる組成であるといわれている。その組成の一例を表1に示す。

また、セリシンは上記フィブリンとは若干組成は異なるもののフィブリンに似ており、比較するとグリシン、アラニン、チロシンが少なく、セリン、グルタミン酸、アスパラギン酸が多い。したがって、フィブリンおよびセリシンの両絹タンパク質を本発明では利用できる。

5

6

表 1. 絹フィブロインのアミノ酸組成

アミノ酸	残基数 / 1000	分子量	重量%
L e u	5	131	0.7
I l e	7	131	1.0
V a l	22	117	2.7
L y s	3	146	0.5
T h r	9	119	1.1
M e t	1	149	0.2
C y s	2	240	0.5
P h e	6	185	1.1
T y r	52	181	10.0
T r p	2	204	0.4
G l y	445	75	35.5
A l a	293	89	27.8
S e r	121	105	13.5
A s p	13	133	1.1
G l u	10	147	1.8
A r g	5	174	0.9
P r o	3	116	0.4
H i s	2	155	0.3

絹フィブロイン（セリシンについても同様）は、上記表 1 に示されるようにアミノ酸組成において疎水性強基が少なく、体内の消化酵素による分解を受けにくく消化吸収がよくないものと考えられる。そこで、本発明では予め加水

分解することによって生体利用性を高める。

一方、絹フィブロインは架橋してゲル化する性質を有するが、上述した飲料タイプなどの食物形態によってはデメリットになる。そこで、本発明においては加水分解によってゲル化しない素材に改変しておく。

また、表 1 に示すように、絹フィブロインはアラニンの含有量が多い。セリシンはフィブロインよりやや少量なるもやはりアラニン含有量が多い。アラニンはアルコール代謝を促進する効果すなわち抗アルコール効果を有し、摂取したアルコールを早期に分解することが判明している。しかし、フィブロインあるいはセリシンのままでは、消化吸収性があまりよくないので、本発明では予め加水分解して消化吸収性を高め以って抗アルコール効果を増大させる。

次に、本発明の食物に用いる絹タンパク質加水分解物の製造方法について述べる。上述の如く絹フィブロインおよびセリシン双方を利用

7

可能であるが、両者は同類のものなので、代表的にフィブロインについて説明を行なう。

本発明においては特にフィブロインの溶液または粉末を用いる。フィブロイン溶液を得るには、第 1 図に示すように例えばまずまゆ玉、扇まゆ、絹糸などのフィブロインを含有するものを Na₂CO₃ の 0.5% 溶液、沸騰水などに浸漬することによりセリシンを溶解除去し、粗製フィブロイン繊維を得、次いでこれを飽和 LiBr、CaCl₂、CaCl₂ + EtOH などの中性塩を含む溶液中にて容易に溶解する。この溶解液を透析して脱塩すると透明なフィブロイン溶液が得られる。このフィブロイン溶液を乾燥して粉末化すればフィブロイン粉末が得られる。

なお、セリシンは粗製フィブロイン繊維を得る時に分離される溶液中に溶解しているので、これを回収すれば得られる。

このようにして得られたフィブロイン（溶液または粉末）を以下に述べるものを用いて加水

8

分解する。

① タンパク質分解酵素

② 強アルカリ

③ 強酸

強アルカリ、強酸による加水分解は、分解後の酸またはアルカリの中和によって多量の塩が生成される。

同様に、タンパク質分解酵素についてもアルカリあるいは酸性プロテアーゼを至適条件下で処理した場合も、中和によって塩が生成される。加水分解物を食物として好適に利用するためには、中和により生成したこれらの塩を除去する必要があるが、脱塩工程が複雑であり、また同時に塩と共に加水分解物の一部も除去されてしまうため、歩留りの低下をみる。したがって、本発明においては中性領域で活性をもつタンパク質分解酵素を用いることが好ましい。

後述する実施例にも示すように、親水性アミノ酸残基に親和性の高いタンパク質分解酵素、

例えば、ババイン、サモアーゼ、(Bacillus thermoproteolyticus 由来)、エラスターゼ、パンクレアチンなどを用いるのがよい。

加水分解の程度は用いる用途によって変わるが、一般に平均分子量が300～20,000の範囲となるようにすることが好ましい。平均分子量が20,000より大きいと消化、吸収および物性が低下し、また300より小さいと加水分解物中の遊離アミノ酸の割合が多くなり吸収性が低下する。

このような加水分解物を得るための分解条件は、酵素の種類、量および分解の温度、時間、pHならびに基質の濃度等を適宜調整することにより得られる。

(実施例)

次に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1) タンパク質分解酵素による加水分解

表2に示すペプシン、トリプシン、および市販のプロテアーゼ8種を用い、絹フィブロインの分解を試みた。分解条件は37℃(サモアーゼのみ65℃)、24時間反応させた。分解の度合は、酵素処理した試料のアミノ末端をTNBS(2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム)を用いて発色させて、発色量の増加によって判断した。対照に用いたカゼイン、またはアルブミンが十分に分解される酵素量を用いたところ、エラスターゼ、ババインおよびサモアーゼが良好であった。その結果を表3に示す。

また、ババイン(37℃)、サモアーゼ(65℃)処理の経時変化を第2図および第3図に示す。

1 1

1 2

表 2 使用 酵 素 お よ び 緩 衝 液

酵 素 (メーカ)	緩 衝 液
ペプシン (和光純薬)	0.05M 酢酸ナトリウム・塩酸緩衝液 (pH 2.0)
トリプシン (DIFCO)	0.05M リン酸水素2ナトリウム・クエン酸緩衝液 (pH 8.0)
エラスターゼ (SIGMA)	0.05M 炭酸水素ナトリウム・炭酸ナトリウム緩衝液 (pH 8.8)
パンクレアチン (和光純薬)	0.05M 炭酸水素ナトリウム・炭酸ナトリウム緩衝液 (pH 8.8)
アルカリプロテアーゼ (東洋紡績)	0.05M 炭酸水素ナトリウム・炭酸ナトリウム緩衝液 (pH 10.0)
アシドプロテアーゼ (長瀬産業)	0.05M 酢酸ナトリウム・塩酸緩衝液 (pH 3.0)
ババイン (和光純薬)	0.05M クエン酸ナトリウム・クエン酸緩衝液 (pH 8.5)
サモアーゼ (大和化成)	0.05M リン酸緩衝液 (pH 7.0)

1 3

表 3 各酵素処理後の絹フィブロインの遊離アミノ基の増加

酵 素	酵素:基質比	OD420nm/1hr	アミノ基の増加・
ペプシン	1:10	0.008	×
トリプシン	1:10	0.09	×
エラスターゼ	1:6000	1.06	◎
パンクレアチン	1:60	2.74	◎
アルカリプロテアーゼ	1:10	0.08	×
アシドプロテアーゼ	1:20	1.62	○
ババイン	1:10	2.81	◎
	1:100	2.01	◎
サモアーゼ	1:10	2.86	◎
	1:100	1.83	◎

(* ◎: 顕著に増加, ○: 増加, ×: 殆ど増加せず)

(加水分解物の分子量分布)

所定の緩衝液 20 ml に溶解したフィブロインに対し、ババイン 2 mg/ml、サモアーゼ 2 mg/ml を作用させて 24 時間処理した絹フィブロインをグルクロマトグラフィーにて溶出し、分子量分布を観察した。

未分解の絹フィブロインの分子量は約 35 万といわれている(第 4 図)が、ババイン(第 5 図)、およびサモアーゼ(第 6 図)にて処理した絹フィブロインには未分解に相当する大分子は殆ど残存せず、分子量約 20,000 以下、平均分子量 1,000~2,000 にまで分解されていた。

(加水分解物の消化・吸収性)

6 週令 SD 系雄ラットを一週間予備飼育の後、一夜絶食させ、未分解の絹フィブロインまたは絹フィブロインサモアーゼ加水分解物(フィブロイン 5 g/200 ml、サモアーゼ 500 mg/ml、65℃、6 時間作用させたもの)を 0.5 g、2 ml の生理的食塩水に溶解して経

1 4

口投与した。

第 7 図に示した手順にて、ラットの門脈に留置したカテーテルを経て採取した吸収遊離アミノ酸量を測定した。

その結果を、未分解の絹フィブロインについては第 8 図に、サモアーゼ加水分解物については第 9 図に示す。第 8 図と第 9 図を比較すると明らかなように、サモアーゼ加水分解物(第 9 図)では、特にアラニン、グリシンというアルコール代謝促進に関与するアミノ酸が、未分解の場合(第 8 図)よりも顕著に増加しているのがわかる。すなわち、種々のアミノ酸の消化・吸収性が改善されていることがわかる。

(アルコール大量摂取に対する効果)

アラニンを多量に含む絹フィブロインは、アルコール代謝を促進し、二日酔いやアルコール性肝障害の予防に効果のある可能性がある。

そこで、絹フィブロインまたはその加水分解物の投与が、大量のアルコール摂取にどの様な効果があるかどうかを検討した。

1 5

6 週令の SD 系雄ラットを 1 週間予備飼育の後、一夜絶食させ、未分解の絹フィブロイン、または絹フィブロインサモアーゼ加水分解物(フィブロイン 5 g/200 ml、サモアーゼ 500 mg/ml、65℃、6 時間作用させたもの)などをそれぞれ 0.5 g、2 ml の生理的食塩水に溶解し、経口投与した。その 90 分後に、50%エタノール生理的食塩水溶液 3 ml を経口投与し、目視による一般症状の変化を観察した。さらに投与後 7 日間にわたり体重、摂食量の変化を観察した。

その結果、第 10 図に示すように、対照として投与した生理食塩水、卵白(加水分解物)またはアラニン単独の場合はアルコール投与直後より死亡ないし重度の昏睡例が見られたのに対し、絹フィブロインならびに加水分解物を投与した場合には、軽度の昏睡を認めたのみであった。ここでみられた症状の違いは、投与後 1 日目の摂食量、及び体重増加が、絹フィブロインまたは加水分解物の投与群では他の群に比べ

1 6

1 7

表 4

	それぞれの濃度における水への溶解性				
	0.5%	1%	2%	5%	10%
絹フィブロイン	○	○	○	△	×
ババイン 加水分解物	●	●	●	●	○
サモアーゼ 加水分解物	●	●	●	●	○

●: 易溶, ○: 可溶, △: 難溶, ×: 不溶

表 5

		ゲル化に要する時間			
		酸性 (PH 3)		中性 (PH 7)	
		5℃	25℃	5℃	25℃
絹 フィブロイン	1%	7日	3日	10日	3日
	5%	3日	1日	7日	1日
ババイン 加水分解物	5%	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず
	10%	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず
サモアーゼ 加水分解物	5%	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず
	10%	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず	ゲル化せず

て著しく大きかった結果と関連しているものと考えられた。

以上のことから、絹フィブロインおよび絹フィブロイン加水分解物は、アルコールの大量摂取による生体へのダメージを何等かのメカニズムによって軽減するものと考えられる。

(加水分解物の水溶性およびゲル化性)

絹フィブロイン、ババイン加水分解物(100mLの緩衝液中にフィブロイン5g、ババイン50mgを加え、37℃で24時間作用させたもの)およびサモアーゼ加水分解物(100mLの緩衝液中にフィブロイン5g、サモアーゼ500mgを加え、65℃で24時間作用させたもの)の水に対する溶解性およびゲル化に要する時間を調べた。その結果を示す表4からは、加水分解物が水に易溶であり、表5からはゲル化しなくなっていることがわかる。

18

(実施例2) アルカリによる加水分解

絹フィブロイン粉末10gに水1Lを加え、加温して溶解した。得られたものに固型の水酸化ナトリウム4gを徐々に添加し、(pH11.8)温度を95℃に保持して24時間静置した。その後、これに5規定の塩酸を加えてpHを7.5に調整し、凍結乾燥して白色粉末を得た。この粉末は、やや塩味があり、水に溶け易い性質を示し、1~6%の濃度に溶解したところ、ゲル化能は示さなかった。ゲルろか法によって分子量分布を確認したところ3,000ないし5,000の間に分布していた。

(実施例3) 酸による加水分解

絹フィブロイン粉末10gに水500mLを加え、加温して溶解した。得られたものに、2Nのリン酸500mLを加えてpH2.9とし温度を80℃に保持して、12時間保持した。その後、これに固型の水酸化カルシウムを徐々に加えながら冷却し、温度を20℃、

19

pHを6.5に調整した。生じた白色の沈殿をろ別して得られた透明な溶液を凍結乾燥して、白色粉末を得た。

得られた粉末は無味で水に溶け易い性質を示し、1~10%の濃度に溶解したところ、ゲル化能は示さなかった。ゲルろか法によって分子量分布を確認したところ、ほとんど500以下に分布していた。なお、沈殿のろ別における歩留りは、窒素に換算して76%であった。

(発明の効果)

絹タンパク質自体は消化酵素の作用を受け難い面があるが、本発明によれば、タンパク質分解酵素、強酸または強アルカリにて加水分解してあるので、絹タンパク質に比べて、溶解し易く、重合によるゲル化もせず、また消化吸収がよいので絹タンパク質の加水分解物を含む食物として好適である。

また、絹タンパク質はアラニンを非常に多く含有するので、アラニンのアルコール代謝を

20

21

促進し、二日酔防止およびアルコール性肝障害の予防などに適する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は絹フィブロインの調製後の一例を示す図である。

第2図および第3図はそれぞれ絹フィブロインのパバインおよびサモアーゼによる加水分解の経時変化を示すグラフである。

第4図は絹フィブロインのゲルクロマトグラフィーのグラフである。

第5図および第6図はそれぞれ絹フィブロインのパバインおよびサモアーゼ加水分解物のゲルクロマトグラフィーのグラフである。

第7図はラットの門脈に留置したカテーテルより門脈血を採取し吸収されたアミノ酸を測定したフローチャートである。

第8図および第9図はそれぞれ絹フィブロインおよび絹フィブロイン加水分解物経口投与後のラット門脈中遊離アミノ酸の変化を示すグラ

フである。

第10図はラットのエタノール大量摂取後の変化に及ぼすフィブロイン加水分解物投与の効果を示すグラフである。

特許出願人	テルモ株式会社
同	平 林 潔
代理人	弁理士 坂 辺 望 穂
同	弁理士 三 和 晴 子

2 2

2 3

F i g . 1

フィブロインの調製法

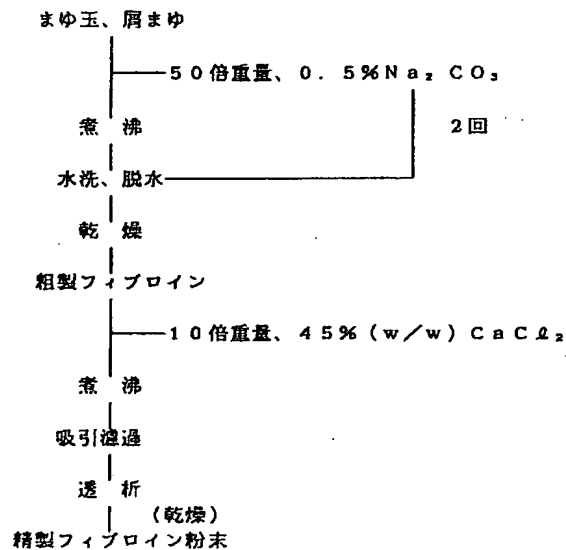


FIG. 2

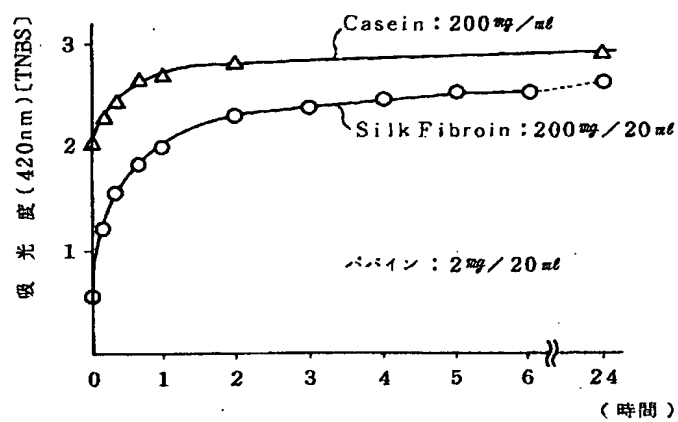


FIG. 3

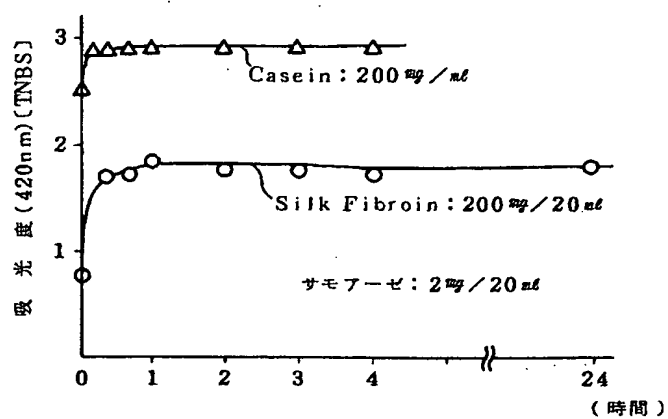


FIG. 4

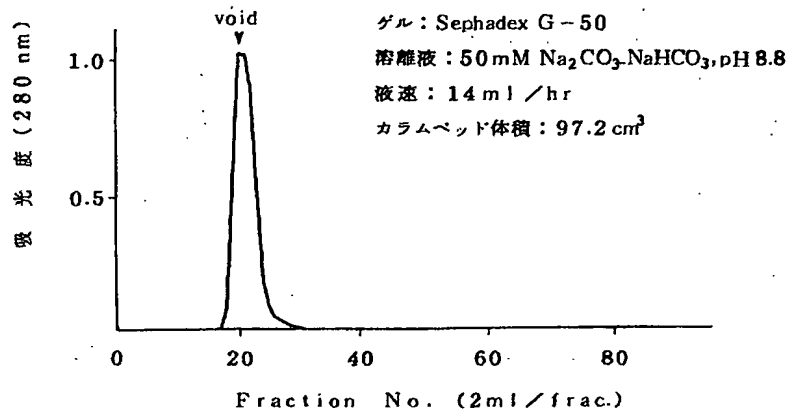


FIG. 5

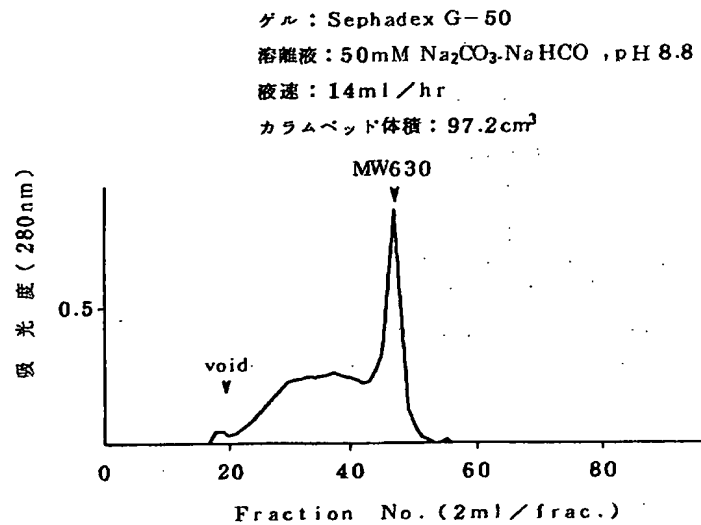


FIG. 6

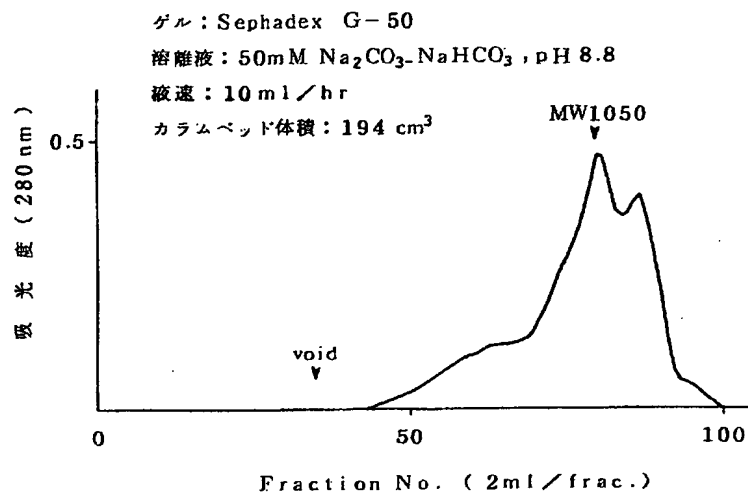


Fig. 7

門脈カテーテル留置ラットを用いる
I N S I T U 吸収実験系

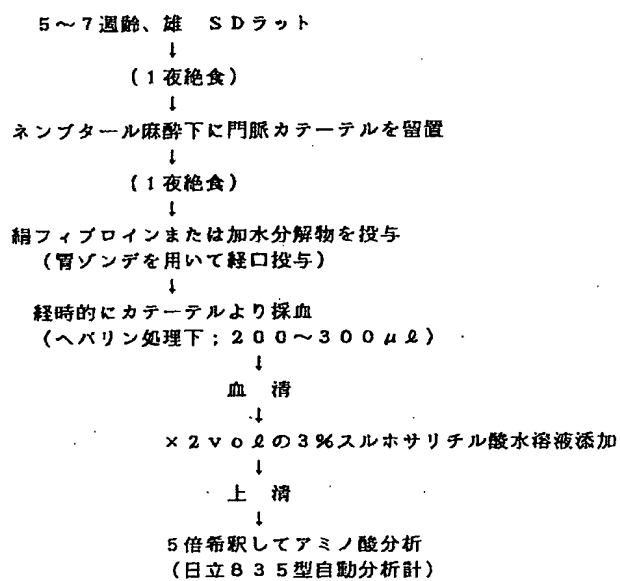


FIG. 9

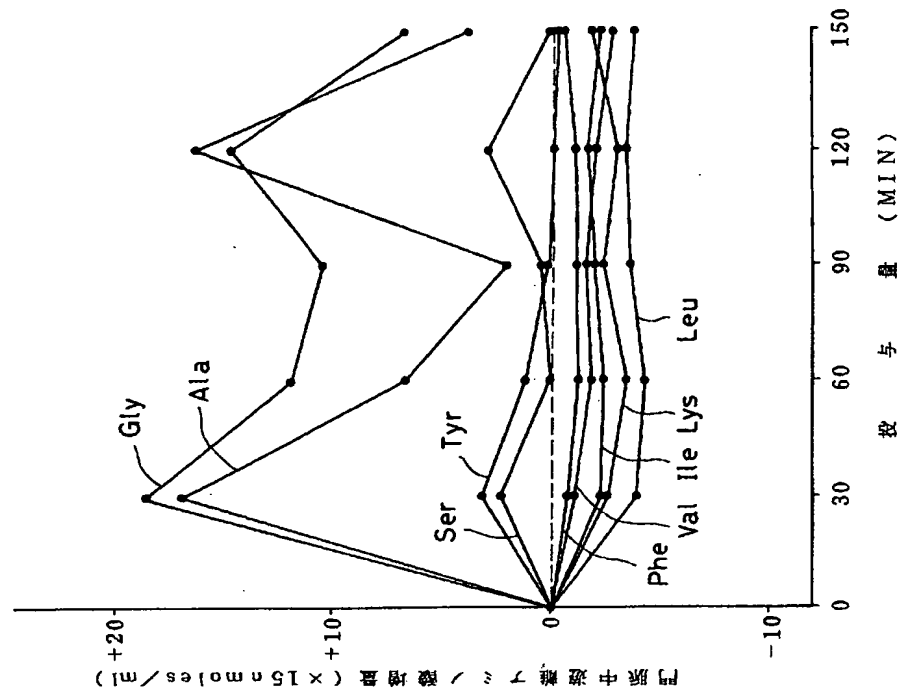
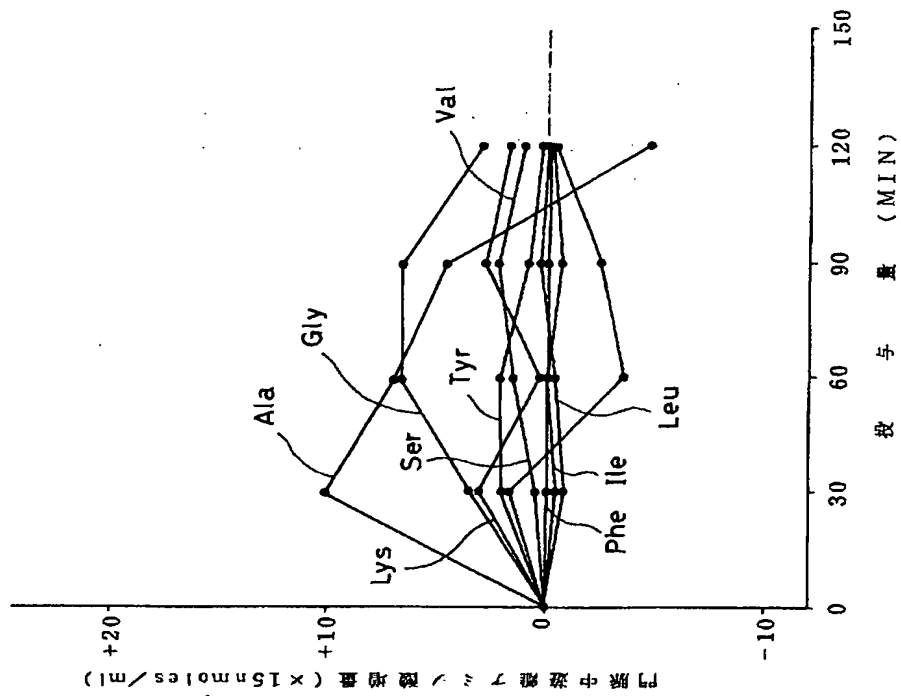
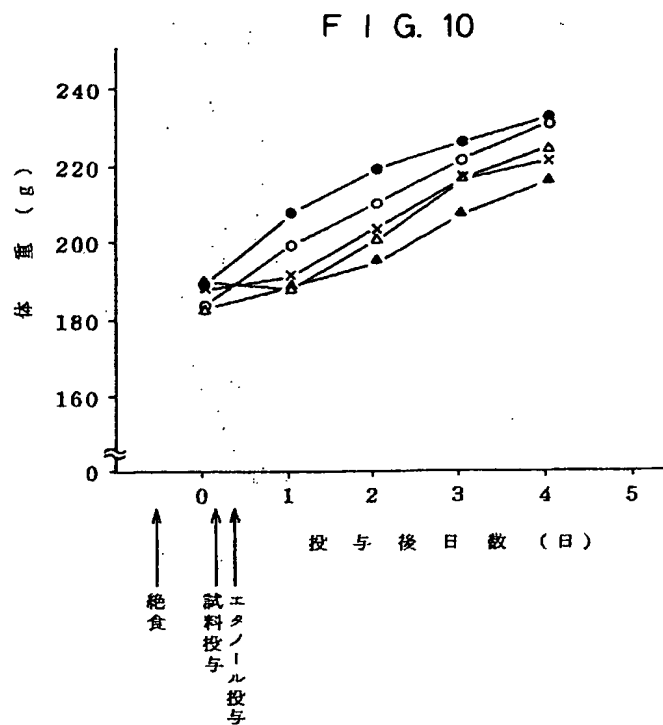


FIG. 8





	死亡率	体重増加 / 4日
●—● フィブリン水解物	0 / 10	43.0 g
○—○ フィブリン	0 / 10	47.2 g
▲—▲ アラニン	1 / 9	32.4 g
△—△ EWH (卵白水解物)	1 / 10	34.2 g
×—× 対照 (0.9% NaCl)	1 / 10	32.7 g